

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-162090

(43)Date of publication of application : 10.06.2004

(51)Int.Cl.

C22C 23/02

(21)Application number : 2002-326825

(71)Applicant : TOYOTA INDUSTRIES CORP

(22)Date of filing : 11.11.2002

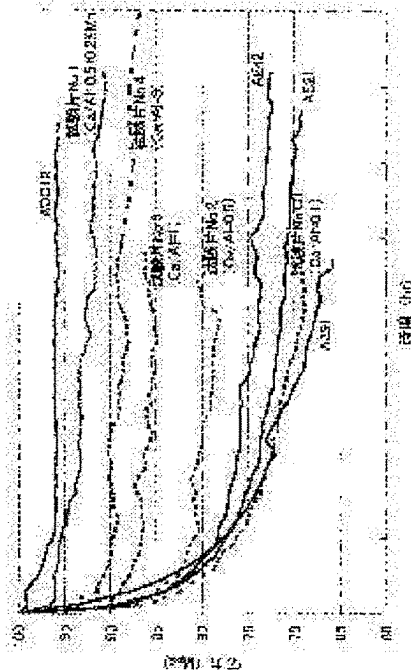
(72)Inventor : TANAKA KATSUAKI  
KISHI EIJI  
TANIZAWA MOTOHARU  
OKAMOTO YUKI  
MIYOSHI MANABU  
KATO TAKAYUKI

(54) HEAT RESISTANT MAGNESIUM ALLOY

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an inexpensive heat resistant magnesium alloy in which basically Al and Ca alone are incorporated into Mg.

**SOLUTION:** The magnesium alloy has a composition containing, when the sum total is 100 mass%, 1 to 6 mass% Al and also Ca in an amount satisfying a relation that the mass ratio of Ca to Al (Ca/Al) becomes 0.5 to 3 and having the balance Mg with inevitable impurities. The heat resistant magnesium alloy is very inexpensive because it can be obtained by properly regulating the respective amounts of Al and Ca alone.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.04.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] .

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2006-010963

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 29.05.2006

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-162090

(P2004-162090A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C22C 23/02

F1

C22C 23/02

テーマコード(参考)

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-326825 (P2002-326825)  
 (22) 出願日 平成14年11月11日(2002.11.11)

(71) 出願人 000003218  
 株式会社豊田自動織機  
 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地  
 (74) 代理人 100081776  
 弁理士 大川 宏  
 (72) 発明者 田中 勝章  
 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会  
 社豊田自動織機内  
 (72) 発明者 岸 英治  
 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会  
 社豊田自動織機内  
 (72) 発明者 谷澤 元治  
 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会  
 社豊田自動織機内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性マグネシウム合金

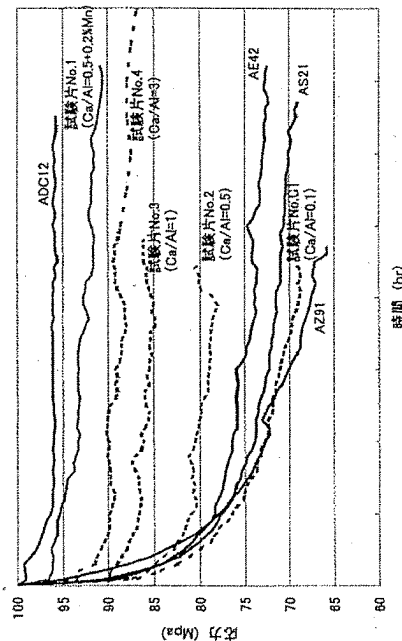
(57) 【要約】

【課題】 安価な耐熱性マグネシウム合金を提供する。

【解決手段】 本発明のマグネシウム合金は、全体を100質量%としたときに、Alを1～6質量%、CaをAlに対する質量比(Ca/Al)で0.5～3となる量含み、残部がMgと不可避不純物とからなることを特徴とする。

本発明の耐熱性マグネシウム合金は、AlおよびCaのみの適量化によって得られるため、非常に安価である。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

全体を100質量%としたときに、

アルミニウム (Al) を1～6質量%、カルシウム (Ca) をAlに対する質量比 (Ca/Al) で0.5～3となる量含み、残部がマグネシウム (Mg) と不可避不純物とからなることを特徴とする耐熱性マグネシウム合金。

## 【請求項2】

さらに、マンガン (Mn) を0.2～1質量%含む請求項1に記載の耐熱性マグネシウム合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、安価な耐熱性マグネシウム合金に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年の軽量化ニーズの高まりにより、アルミニウム合金よりさらに軽量のマグネシウム合金が注目を集めている。マグネシウム合金は、実用金属中で最も軽量であり、航空機用材料の他、自動車用材料等としても使用されつつある。例えば、自動車のホイールやエンジンのヘッドカバー等にマグネシウム合金が使用されている。

## 【0003】

また、最近の環境意識の高揚に伴って、車両等のさらなる軽量化が求められている。このため、高温域で使用される機器や装置等にまでマグネシウム合金の使用が検討されている。このときに重要となるのが、マグネシウム合金の耐熱性である。従来のマグネシウム合金は、高温強度に乏しく、高温環境下での使用には適さない。特に、構造材のように、大きな応力の作用する部材にマグネシウム合金を使用した場合、大きなクリープ変形等を生じ易かった。

もっとも最近では、マグネシウム合金への添加元素等を適宜選択、調整することで、その耐熱性も相当向上しつつある。例えば、下記の公報に、そのような耐熱性マグネシウム合金が開示されている。

## 【0004】

## 【特許文献1】

特開平9-272945号公報

## 【特許文献2】

特開平9-291332号公報 (特許3229954号公報)

## 【特許文献3】

特開平2002-157979号公報

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記特許文献1にはMg-Al-Ca-Si系合金が開示されている。上記特許文献2にはMg-Al-Ca-RE-Mn系合金 (RE:希土類元素) が開示されている。さらに、上記特許文献3にはMg-Al-Zn系合金が開示されている。この他、Mg-Al-Zn-Mn系合金、Mg-Al-Si-Mn系合金、Mg-Zn-Ca系合金、Mg-RE-Zn系合金 (RE:希土類元素) 等、含有元素やその含有量の異なる種々の耐熱性マグネシウム合金が、様々な公報や文献等を開示されている。

## 【0006】

ところが、従来のいずれのマグネシウム合金も、複数種の含有元素を比較的多く含有し、また、高価なREを含有していたりして、高コストのマグネシウム合金となっていた。本発明はこのような事情に鑑みてなされたものである。すなわち、安価な元素を使用して、その含有量を適切に調整することによって、耐熱性に優れた耐熱性マグネシウム合金を提供することを目的とする。

10

20

30

40

50

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段および発明の効果】

そこで、本発明者らはこの問題点を解決すべく、鋭意研究し各種系統の実験を重ねた結果、安価なAlとCaとのみを適量含有させることで、十分な耐熱性を有するマグネシウム合金が得られることを見出し、これに基づいて本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、本発明の耐熱性マグネシウム合金は、全体を100質量%としたときに、Alを1～6質量%、CaをAlに対する質量比(Ca/Al)で0.5～3となる量含み、残部がMgと不可避不純物とからなることを特徴とする。

## 【0008】

本発明の耐熱性マグネシウム合金は、基本的に、AlおよびCaのみをMgに含有させることで、Mg合金の耐熱性を向上させている。このように、安価なありふれた元素を少数種使用しているだけであるため、材料費のみならず製造費を含めて考えても、耐熱性マグネシウム合金の低コスト化が図られる。従って、価格競争力の大きな耐熱性マグネシウム合金が得られる。

## 【0009】

ところで、CaおよびAlの含有量を上記範囲に限定することにより耐熱性に優れたマグネシウム合金が得られる理由は必ずしも明らかではないが、現状、次のように考えられる。

Alは、Mg結晶粒中に固溶して室温強度を向上させる元素である。また、Alは、マグネシウム合金の融点を下げ铸造性を改善すると共にマグネシウム合金が凝固する際の温度範囲を狭くして凝固収縮に伴う応力を低減し、铸造割れを抑制する効果がある。従って、マグネシウム合金を金型铸造する場合のみならず、冷却速度の速いダイキャスト铸造する場合でも、Alは、その铸造性を改善する上で非常に有効な元素である。

Alが1質量%未満では上記効果が薄く、Alが6質量%を超えても効果の向上が望めず経済的でない。そして、このAlの含有量が2～4質量%であるとより好ましい。

## 【0010】

ところが、マグネシウム合金中のAl含有量が増えると、Alは、そのマトリックス(デンドライトセルや $\alpha$ 結晶粒)中に過飽和に固溶してAlリッチ相を形成する。このAlリッチ相は熱的に不安定であるため、マグネシウム合金が高温になると、Mg-Al化合物( $Mg_{17}Al_{12}$ )となってMgマトリックス中やMg結晶粒界中に析出する。そして、そのマグネシウム合金を高温域で長時間放置すると、その金属間化合物は凝集し粗大化し、マグネシウム合金のクリープ変形を増大させる。つまり、マグネシウム合金の耐熱性を低下させる。

## 【0011】

しかし本発明では、そのAl含有量に応じてCaを適量含有させ、このCaによって、Alの増加に伴う耐熱性の低下を抑制、防止している。これはCaが上記Mg-Al化合物やマトリックスと反応することにより、クリープの低下要因となる $Mg_{17}Al_{12}$ を減少させると共に高温域で安定なCa-Al化合物やMg-Ca化合物等を形成するためであると考えられる。

これらの金属間化合物は、主に結晶粒界中にネットワーク状に晶出または析出して、マグネシウム合金の転位運動をくい止める楔作用をすると考えられる。

このような理由により、本発明のマグネシウム合金は、AlおよびCaをそれぞれ適量含有することにより、高温域でもクリープ変形の少ない優れた耐熱性を発現すると思われる。

## 【0012】

ここで、CaがAlに対する質量比で0.5未満ではクリープの低下要因である $Mg_{17}Al_{12}$ の析出を十分に抑制できず、マグネシウム合金の耐熱性が不十分となる。一方、Caがその質量比で3を超えても、マグネシウム合金の耐熱性の向上が望めず、経済的でもない。また、Caが増え過ぎると、铸造性の低下、铸造割れ、金型との焼付き、伸び低下等の要因ともなり好ましくないとされる。そして、このCaは、Alとの質量比で1

～2であるとより好ましい。

#### 【0013】

さらに、本発明のマグネシウム合金は、Mnを0.2～1質量%、望ましくは0.5～0.7質量%含有しているとより好適である。

MnもMg結晶粒中に固溶してマグネシウム合金を固溶強化させる元素である。また、MnはAlとも反応して、クリープの低下要因である $Mg_{17}Al_{12}$ の析出を抑制すると共に熱的に安定な金属間化合物を形成する。これにより、Mnは、マグネシウム合金の室温強度のみならず高温強度も向上させる元素である。さらに、Mnは、腐食原因となる不純物のFeを沈降除去等する効果も期待できる。このMnが0.2質量%未満では効果が薄く、1質量%を超えても効果の向上は期待できず経済的でない。

10

#### 【0014】

本明細書では、各元素の組成範囲を「x～y質量%」という形式で示しているが、これは特に断らない限り、下限値(x質量%)および上限値(y質量%)も含む意味である。

本発明でいう「耐熱性」は、高温雰囲気中におけるマグネシウム合金の機械的性質(例えば、応力緩和試験や軸力保持試験によるクリープ特性または高温強度等)で評価されるものである。

#### 【0015】

本発明のマグネシウム合金は、その製造過程までは問題としない。従って、砂型鑄造、金型鑄造、ダイキャスト鑄造等、いずれの方法で得られたものであっても良い。また、その使用原料も問わず、各種純金属材料を使用しても良いし、より安価なMg-Al合金等を使用しても良い。

20

#### 【0016】

本発明のマグネシウム合金の用途は、宇宙、軍事、航空の分野を初めとして、自動車、家庭電気機器等、各種分野に及ぶ。もっとも、その耐熱性を生かして、高温環境下で使用される製品、例えば自動車のエンジンルーム内に配置されるエンジン、トランスミッション、エアコン用コンプレッサまたはそれらの関連製品に、本発明のマグネシウム合金が使用されると一層好適である。

#### 【0017】

##### 【実施例】

以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

30

マグネシウム合金中のAl、CaおよびMnの含有量(添加量)を種々変更した試験片を製作し、各種試験を行ってそれらの試験片の特性を評価した。

#### 【0018】

##### (試験片の製造)

電気炉中で予熱した鉄製のつばの内面に、塩化物系のフラックスを塗布し、その中に純マグネシウム地金、純AlおよびMg-Mn合金を選択的に所定量投入して溶解した。

750℃に保持した溶湯中に、Caを所定量添加した。このときの添加元素やその量は表1中に示した。この溶湯を十分に攪拌し、それらの添加元素を完全に溶解させた後、同温度でしばらく沈静保持した。この溶解作業中、Mgの燃焼を防止するため、溶湯表面に炭酸ガスとSF<sub>6</sub>ガスとの混合ガスを吹き付け、適宜、フラックスを溶湯表面に散布した。こうして得た合金溶湯を金型に流し込み、大気雰囲気中で凝固させた。得られたインゴットから試験素材を切出し、φ10×10mmの円柱状の試験片に切削加工した。

40

#### 【0019】

##### (試験片の測定)

▲1▼表1に示したそれぞれの上記試験片について、応力緩和試験を行い、その耐熱性(クリープ特性)を調べた。この応力緩和試験は、150℃の大気雰囲気中で、各試験片の変位が一定に保持されるように、時間の経過と共にその試験片に印加する応力を緩和していくものである。すなわち、各試験片に最初100MPaの圧縮応力を印加し、そのときの試験片の変位が一定に保たれるように、時間の経過に併せてその圧縮応力を低減していった。このとき各試験片について得られた応力-時間関係を図1に示す。

50

## 【0020】

なお、比較のため、市販されている各種合金からなる試験片についても同様の応力緩和試験を行った。その結果を図1に併せて示す。なお、ここで使用した合金は、アルミニウム合金ADC12 (Al-11Si-2.5Cu)、マグネシウム合金AE42 (Mg-4Al-2.7R.E.)、マグネシウム合金AS21 (Mg-2Al-1Si)、マグネシウム合金AZ91 (Mg-9Al-0.9Zn) である。

## 【0021】

▲2▼各試験片について通常の引張試験を行い、室温域での機械的特性も測定した。この結果を表1に併せて示した。

## 【0022】

▲3▼表1に示した試験片No. 3 (Ca/Al=1.0) および試験片No. C2 (Ca/Al=0.3) の金属組織を金属顕微鏡 (倍率500) で観察した。これらの金属組織写真を図2 (a)、(b) にそれぞれ示す。

## 【0023】

(評価)

図1の応力緩和試験結果を観ると、Ca/Alの質量比が0.5以上のマグネシウム合金は、応力低下率が小さく、十分な耐熱性を有していることが解る。また、その質量比が大きくなる程、その応力低下率は小さくなり、質量比が1.0以上のマグネシウム合金は、アルミニウム合金 (ADC12) に匹敵する耐熱性を発揮した。

## 【0024】

また、その質量比が0.5であっても、Mnを適量含有したマグネシウム合金は、上記アルミニウム合金と同等の耐熱性を示すことも解った。そして、本発明に係るいずれのマグネシウム合金も、既存の主な耐熱性マグネシウム合金よりクリープ特性に優れることも明らかとなった。

## 【0025】

この理由は、図2に示す金属組織写真からもうなずける。すなわち、図2 (b) に示すように、質量比が0.3である試験片No. C2のマグネシウム合金は、金属組織中にクリープ特性を低下させる $Mg_{17}Al_{12}$ が大きく析出している。これに対し、図2 (a) に示すように、質量比が1.0である試験片No. 3のマグネシウム合金は、その $Mg_{17}Al_{12}$  が全て、熱的に安定なAl-Ca化合物またはMg-Ca化合物に置換されている。

## 【0026】

【表1】

試験片 No.	組成 (質量%:残部 Mg)				引張強さ (MPa)	伸び (%)
	Ca	Al	Mn	質量比 Ca/Al		
1	2	4	0.2	0.5	—	—
2	3	6	—	0.5	128.5	1.75
3	1	1	—	1	104.8	2.08
4	3	1	—	3	136.3	2.46
C1	1	9	—	0.1	158.0	2.53
C2	1	3	—	0.3	131.9	2.38

10

20

40

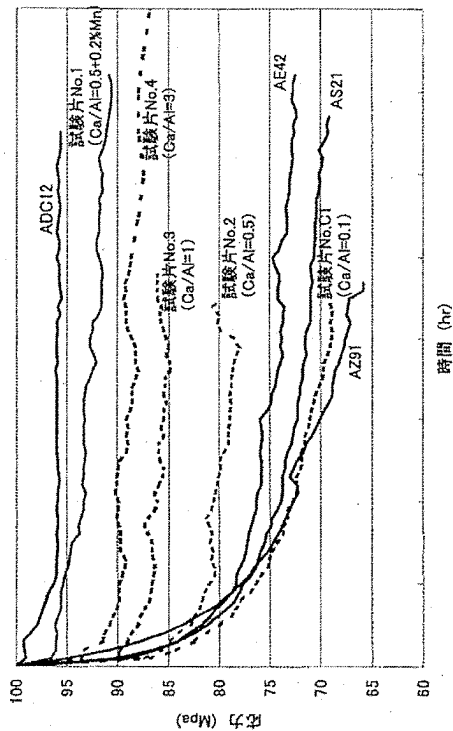
50

## 【図面の簡単な説明】

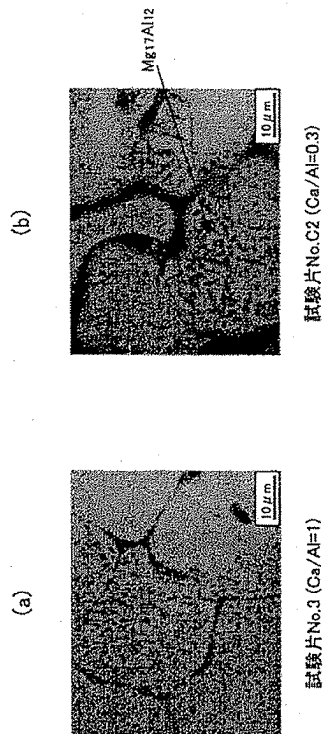
【図 1】 各種マグネシウム合金からなる試験片の応力緩和試験結果を示すグラフである。

【図 2】 試験片 No. 3 および試験片 No. C2 を金属顕微鏡で観察した金属組織写真である。

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 岡本 夕紀  
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内
- (72)発明者 三好 学  
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内
- (72)発明者 加藤 崇行  
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内